INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES 99/00242

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 : D21H 25/18
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 : D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI, CAS, EPODOC, CIBEPAT

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 9935207 A1 (SMITH R.) 15 July 1999 (15.07.99) examples 5, 9, 12, 13; claims	1
A	US 5456801 A (RAULEDER) 10 October 1995 (10.10.95) column 1, lines 19-23; column 1, lines49-59; examples 1 and 2	1-9
A	US 4318963 A (SMITH) 09 March 1982 (09.03.82) the whole document	1-9
A	US 3939091 A (KELLY) 17 February 1976 (17.02.76) the whole document	1-9
A	CA 2142195 A (WORSFORD) 09. August 1996 (09.08.96) the whole document	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot beconsidered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 January 2000 (20.01.00)	15 February 2000 (15.02.00)
Name and mailing address of the ISA/ SPTO	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/ ES 99/00242

Patent document cited in search report	Publication date	Patent familiy member(s)	Publication date
WO 9935207	15.07.1999		
US 5456801	10.10.1995	DE 4237701	11.05.1994
		EP 597210	18.05.1994
		BR 9304493	10.05.1994
		FI 9304854	08.05.1994
		CA 2102552	08.05.1994
		JP 6234680	23.08.1994
		ES 2094439	16.01.1997
US 4318963	09.03.1982	CA 1147510	07.06.1983
US 3939091	17.02.1976	NONE	
CA 2142195	09.08.1996	NONE	

PCT ORGANIZACION MUNDIAL DE LA PROPIEDAD INTELECTUAL
Oficina Internacional

SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACION EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(51) Clasificación Internacional de Patentes 7 : **D21H 25/18** | **A3**

(11) Número de publicación internacional: **WO 00/08250**

(43) Fecha de publicación internacional: 17 de Febrero de 2000 (17.02.00)

(21) Solicitud internacional: PCT/ES99/00242

(22) Fecha de la presentación internacional: 29 de Julio de 1999 (29.07.99)

(30) Datos relativos a la prioridad:

P 9801733	31 de Julio de 1998 (31.07.98)	ES
P 9801737	31 de Julio de 1998 (31.07.98)	ES

(71) Solicitante *(para todos los Estados designados salvo US)*: UNIVERSITAT POLITECNICA DE CATALUNYA [ES/ES]; Colom, 11, E–08222 Terrassa (ES).

(72) Inventor; e
(75) Inventor/solicitante *(sólo US)*: AREAL GUERRA, Rogelio [ES/ES]; Colom, 11, E–08222 Terrassa (ES).

(74) Mandatario: CARPINTERO LOPEZ, Francisco; Herrero & Asociados, S.L., Alcalá, 35, E–28014 Madrid (ES).

(81) Estados designados: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, Patente ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), Patente euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), Patente europea (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), Patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada
Con informe de búsqueda internacional.

(88) Fecha de publicación del informe de búsqueda internacional: 18 de mayo de 2000 (18.05.00)

(54) Title: PRODUCT FOR DESACIDIFICATION OF CELLULOSE MATERIAL, PRODUCTION AND UTILIZATION THEREOF

(54) Título: PRODUCTO PARA LA DESACIDIFICACION DE MATERIAL CELULOSICO, SU OBTENCION Y EMPLEO

(57) Abstract

The product is in the form of a solution and is comprised of carbonated magnesium di–n–propylate, n–propanol and a hydrofluorocarbonated diluent (HFC) selected between 1,1,1,2–tetrafluoroethane (HFC 134a) and 1,1,1,2,3,3,3–heptafluoropropane (HFC 227). The product can be obtained through a process which comprises the preparation of a solution of di–n–propylate of magnesium carbonate into n–propanol and diluting said solution by addition of the diluent HFC. The product is appropriate for desacidification of cellulose material and preservation of objects based on cellulose material.

(57) Resumen

El producto se presenta en forma de una disolución y está compuesto por di–n–propilato de magnesio carbonatado, n–propanol, y un diluyente hidrofluorocarbonado (HFC) seleccionado entre 1,1,1,2–tetrafluoroetano (HFC 134a) y 1,1,1,2,3,3,3–heptafluoro–propano (HFC 227). El producto puede obtenerse mediante un procedimiento que comprende preparar una solución de di–n–propilato de magnesio carbonatado en n–propanol y diluir dicha solución por adición del diluyente HFC. El producto es adecuado para desacidificar material celulósico y preservar objetos a base de material celulósico.

UNICAMENTE PARA INFORMACION

Códigos utilizados para identificar a los Estados parte en el PCT en las páginas de portada de los folletos en los cuales se publican las solicitudes internacionales en el marco del PCT.

AL	Albania	**ES**	España	**LS**	Lesotho	**SI**	Eslovenia
AM	Armenia	**FI**	Finlandia	**LT**	Lituania	**SK**	Eslovaquia
AT	Austria	**FR**	Francia	**LU**	Luxemburgo	**SN**	Senegal
AU	Australia	**GA**	Gabón	**LV**	Letonia	**SZ**	Swazilandia
AZ	Azerbaiyán	**GB**	Reino Unido	**MC**	Mónaco	**TD**	Chad
BA	Bosnia y Herzegovina	**GE**	Georgia	**MD**	República de Moldova	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagascar	**TJ**	Tayikistán
BE	Bélgica	**GN**	Guinea	**MK**	Ex República Yugoslava de Macedonia	**TM**	Turkmenistán
BF	Burkina Faso	**GR**	Grecia			**TR**	Turquía
BG	Bulgaria	**HU**	Hungría	**ML**	Malí	**TT**	Trinidad y Tabago
BJ	Benin	**IE**	Irlanda	**MN**	Mongolia	**UA**	Ucrania
BR	Brasil	**IL**	Israel	**MR**	Mauritania	**UG**	Uganda
BY	Belarús	**IS**	Islandia	**MW**	Malawi	**US**	Estados Unidos de América
CA	Canadá	**IT**	Italia	**MX**	México	**UZ**	Uzbekistán
CF	República Centroafricana	**JP**	Japón	**NE**	Níger	**VN**	Viet Nam
CG	Congo	**KE**	Kenya	**NL**	Países Bajos	**YU**	Yugoslavia
CH	Suiza	**KG**	Kirguistán	**NO**	Noruega	**ZW**	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	República Popular Democrática de Corea	**NZ**	Nueva Zelandia		
CM	Camerún			**PL**	Polonia		
CN	China	**KR**	República de Corea	**PT**	Portugal		
CU	Cuba	**KZ**	Kazakstán	**RO**	Rumania		
CZ	República Checa	**LC**	Santa Lucía	**RU**	Federación de Rusia		
DE	Alemania	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudán		
DK	Dinamarca	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Suecia		
EE	Estonia	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°
PCT/ ES 99/00242

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP[7] D21H 25/18
De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación, seguido de los símbolos de clasificación)

CIP[7] D21H

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

WPI, CAS,EPODOC, CIBEPAT

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
P,X	WO 9935207 A1 (SMITH R.) 15.07.1999 Ejemplos 5,9,12,13; reivindicaciones	1
A	US 5456801 A (RAULEDER) 10.10.1995 Columna 1, lín. 19-23; columna 1, lín. 49-59; ejemplos 1 y 2	1-9
A	US 4318963 A (SMITH) 09.03.1982 Todo el documento	1-9
A	US 3939091 A (KELLY) 17.02.1976 Todo el documento	1-9
A	CA 2142195 A (WORSFORD) 09.08.1996 Todo el documento	1-9

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familia de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional. 20 Enero 2000 (20.01.2000)	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional 15. 02. 00
Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M. C/Panamá 1, 28071 Madrid, España. n° de fax +34 91 3495304	Funcionario autorizado Marta Ojanguren n° de teléfono + 34 91 3495474

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ ES 99/00242

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
WO 9935207	15.07.1999		
US 5456801	10.10.1995	DE 4237701	11.05.1994
		EP 597210	18.05.1994
		BR 9304493	10.05.1994
		FI 9304854	08.05.1994
		CA 2102552	08.05.1994
		JP 6234680	23.08.1994
		ES 2094439	16.01.1997
US 4318963	09.03.1982	CA 1147510	07.06.1983
US 3939091	17.02.1976	NINGUNO	
CA 2142195	09.08.1996	NINGUNO	

PCT ORGANIZACION MUNDIAL DE LA PROPIEDAD INTELECTUAL
Oficina Internacional

SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACION EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(51) Clasificación Internacional de Patentes 7 :		(11) Número de publicación internacional: **WO 00/08250**
D21H 25/18	**A3**	(43) Fecha de publicación internacional: 17 de Febrero de 2000 (17.02.00)

(21) Solicitud internacional: PCT/ES99/00242

(22) Fecha de la presentación internacional: 29 de Julio de 1999 (29.07.99)

(30) Datos relativos a la prioridad:

P 9801733	31 de Julio de 1998 (31.07.98)	ES
P 9801737	31 de Julio de 1998 (31.07.98)	ES

(71) Solicitante *(para todos los Estados designados salvo US)*: UNIVERSITAT POLITECNICA DE CATALUNYA [ES/ES]; Colom, 11, E–08222 Terrassa (ES).

(72) Inventor; e
(75) Inventor/solicitante *(sólo US)*: AREAL GUERRA, Rogelio [ES/ES]; Colom, 11, E–08222 Terrassa (ES).

(74) Mandatario: CARPINTERO LOPEZ, Francisco; Herrero & Asociados, S.L., Alcalá, 35, E–28014 Madrid (ES).

(81) Estados designados: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, Patente ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), Patente euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), Patente europea (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), Patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada
Con informe de búsqueda internacional.

(88) Fecha de publicación del informe de búsqueda internacional: 18 de mayo de 2000 (18.05.00)

(54) Title: PRODUCT FOR DESACIDIFICATION OF CELLULOSE MATERIAL, PRODUCTION AND UTILIZATION THEREOF

(54) Título: PRODUCTO PARA LA DESACIDIFICACION DE MATERIAL CELULOSICO, SU OBTENCION Y EMPLEO

(57) Abstract

The product is in the form of a solution and is comprised of carbonated magnesium di–n–propylate, n–propanol and a hydrofluorocarbonated diluent (HFC) selected between 1,1,1,2–tetrafluoroethane (HFC 134a) and 1,1,1,2,3,3,3–heptafluoropropane (HFC 227). The product can be obtained through a process which comprises the preparation of a solution of di–n–propylate of magnesium carbonate into n–propanol and diluting said solution by addition of the diluent HFC. The product is appropriate for desacidification of cellulose material and preservation of objects based on cellulose material.

(57) Resumen

El producto se presenta en forma de una disolución y está compuesto por di–n–propilato de magnesio carbonatado, n–propanol, y un diluyente hidrofluorocarbonado (HFC) seleccionado entre 1,1,1,2–tetrafluoroetano (HFC 134a) y 1,1,1,2,3,3,3–heptafluoro–propano (HFC 227). El producto puede obtenerse mediante un procedimiento que comprende preparar una solución de di–n–propilato de magnesio carbonatado en n–propanol y diluir dicha solución por adición del diluyente HFC. El producto es adecuado para desacidificar material celulósico y preservar objetos a base de material celulósico.

UNICAMENTE PARA INFORMACION

Códigos utilizados para identificar a los Estados parte en el PCT en las páginas de portada de los folletos en los cuales se publican las solicitudes internacionales en el marco del PCT.

AL	Albania	**ES**	España	**LS**	Lesotho	**SI**	Eslovenia
AM	Armenia	**FI**	Finlandia	**LT**	Lituania	**SK**	Eslovaquia
AT	Austria	**FR**	Francia	**LU**	Luxemburgo	**SN**	Senegal
AU	Australia	**GA**	Gabón	**LV**	Letonia	**SZ**	Swazilandia
AZ	Azerbaiyán	**GB**	Reino Unido	**MC**	Mónaco	**TD**	Chad
BA	Bosnia y Herzegovina	**GE**	Georgia	**MD**	República de Moldova	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagascar	**TJ**	Tayikistán
BE	Bélgica	**GN**	Guinea	**MK**	Ex República Yugoslava de Macedonia	**TM**	Turkmenistán
BF	Burkina Faso	**GR**	Grecia			**TR**	Turquía
BG	Bulgaria	**HU**	Hungría	**ML**	Malí	**TT**	Trinidad y Tabago
BJ	Benin	**IE**	Irlanda	**MN**	Mongolia	**UA**	Ucrania
BR	Brasil	**IL**	Israel	**MR**	Mauritania	**UG**	Uganda
BY	Belarús	**IS**	Islandia	**MW**	Malawi	**US**	Estados Unidos de América
CA	Canadá	**IT**	Italia	**MX**	México	**UZ**	Uzbekistán
CF	República Centroafricana	**JP**	Japón	**NE**	Níger	**VN**	Viet Nam
CG	Congo	**KE**	Kenya	**NL**	Países Bajos	**YU**	Yugoslavia
CH	Suiza	**KG**	Kirguistán	**NO**	Noruega	**ZW**	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	República Popular Democrática de Corea	**NZ**	Nueva Zelandia		
CM	Camerún			**PL**	Polonia		
CN	China	**KR**	República de Corea	**PT**	Portugal		
CU	Cuba	**KZ**	Kazakstán	**RO**	Rumania		
CZ	República Checa	**LC**	Santa Lucía	**RU**	Federación de Rusia		
DE	Alemania	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudán		
DK	Dinamarca	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Suecia		
EE	Estonia	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

To:

CARPINTERO LOPEZ, Francisco
Herrero & Asociados, S.L.
Alcalá, 35
E-28014 Madrid
ESPAGNE

PCT

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF THE INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT
(PCT Rule 71.1)

Date of mailing *(day/month/year)*	07.12.2000
Applicant's or agent's file reference 99127	**IMPORTANT NOTIFICATION**

International application No.	International filing date *(day/month/year)*	Priority date *(day/month/year)*
PCT/ES99/00242	29/07/1999	31/07/1998

Applicant
UNIVERSITAT POLITECTINA DE CATALUNYA et al.

1. The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority transmits herewith the international preliminary examination report and its annexes, if any, established on the international application.

2. A copy of the report and its annexes, if any, is being transmitted to the International Bureau for communication to all the elected Offices.

3. Where required by any of the elected Offices, the International Bureau will prepare an English translation of the report (but not of any annexes) and will transmit such translation to those Offices.

4. **REMINDER**

 The applicant must enter the national phase before each elected Office by performing certain acts (filing translations and paying national fees) within 30 months from the priority date (or later in some Offices) (Article 39(1)) (see also the reminder sent by the International Bureau with Form PCT/IB/301).

 Where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary examination report. It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned.

 For further details on the applicable time limits and requirements of the elected Offices, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

Name and mailing address of the IPEA/	Authorized officer
European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Ipinazar, P Tel.+49 89 2399-8131

Form PCT/IPEA/416 (July 1992)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference	FOR FURTHER ACTION	See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
99127		
International application No.	International filing date *(day/month/year)*	Priority date *(day/month/year)*
PCT/ES99/00242	29/07/1999	31/07/1998
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC D21H25/18		
Applicant UNIVERSITAT POLITECTINA DE CATALUNYA et al.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet.

 ☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e. sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

 These annexes consist of a total of sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

 - I ☒ Basis of the report
 - II ☐ Priority
 - III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
 - IV ☐ Lack of unity of invention
 - V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations suporting such statement
 - VI ☒ Certain documents cited
 - VII ☒ Certain defects in the international application
 - VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand	Date of completion of this report
25/02/2000	07.12.2000
Name and mailing address of the international preliminary examining authority: European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Authorized officer Connor, M Telephone No. +49 89 2399 8402

Form PCT/IPEA/409 (cover sheet) (January 1994)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No. PCT/ES99/00242

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(substitute sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments (Rules 70.16 and 70.17).)*:
Description, pages:

1-25 as originally filed

Claims, No.:

1-10 as originally filed

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language: , which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of the international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages:
- ☐ the claims, Nos.:
- ☐ the drawings, sheets:

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed (Rule 70.2(c)):

(Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.)

6. Additional observations, if necessary:

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes:	Claims	1-10
	No:	Claims	
Inventive step (IS)	Yes:	Claims	
	No:	Claims	1-10
Industrial applicability (IA)	Yes:	Claims	1-10
	No:	Claims	

2. Citations and explanations
see separate sheet

VI. Certain documents cited

1. Certain published documents (Rule 70.10)

and / or

2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

see separate sheet

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:
see separate sheet

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:
see separate sheet

Re Item V

Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1 Reference is made to the following document:

D1: CA-A-2142195 (cited on p. 4, ll. 29 ff. of application)

2 The product proposed in claim 1 of the present application does not seem to involve an inventive step (Article 33(3) PCT) for the following reasons. None of the documents mentioned in the search report explicitly disclose a solution composed of (1) carbonated magnesium di-n-propylate, (2) n-propanol, and (3) a hydrofluorocarbon: tetrafluoroethane or heptafluoropropane. D1, however, mentions a solution composed of a (1) carbonated magnesium alkoxide (embodiments of which are methoxymagnesium methylcarbonate and ethoxymagnesium ethyl-carbonate (cf. D1, p. 6, ll. 10-12)), (2) their corresponding alcohol (i.e, methanol and ethanol, respectively, for the above mentioned embodiments (cf. D1, p. 6, l. 5)), and (3) a hydrofluorocarbon, e.g., fluorinated ethanes (cf. p. 7, l. 13).

It is further mentioned in D1, that "other suitable carbonated magnesium alkoxides [than meth- and eth-oxymagnesium methyl- and ethyl-carbonate, respectively] can be prepared [...] using other solvents to produce the corresponding homologs of methoxymagnesium methylcarbonate" (cf. D1, p. 6, ll. 13-16), provided said solvent is compatible with the material to be treated (ink, bindings, etc.).

It would seem obvious that, based on the teaching given by D1, the next solvent the skilled man willing to produce an alternative product would consider after methanol and ethanol is propanol, thus yielding a carbonated magnesium propylate in propanol as called for in claim 1 of the present application. Therefore, unless the use of propanol as solvent yields an unexpected result when compared with methanol and ethanol, claim 1 cannot be considered as involving an inventive step in the sense of Article 33(3) PCT.

3 Claim 5 of the present application lacks inventive step (Article 33(3) PCT) for the same reason as explained in point V.2 above concerning claim 1. The product preparation procedure disclosed in D1 with methanol and ethanol (cf. D1, p. 5, ll. 24 ff.) is identical to the one called for in claim 5 with propanol.

4 Claim 9 cannot be considered as involving an inventive step (Article 33(3) PCT) as the method for deacidification of cellulose type material called for therein is known (cf. e.g., D1, p. 7, ll. 19 ff.).

5 Dependent claims 2-4, 6-8, and 10 do not seem to contain any features which, in combination with the features of any claim to which they refer, meet the requirements of the PCT in respect of inventive step.)

Re Item VI

Certain documents cited

1 The following document D2 has been mentioned in the search report as a P-document,

D2: WO-A-9935207.

The validity of the priority date of the present application has not been checked. It must be mentioned, however, that Examples 5, 9, 12, and 13 of D2 appear to disclose all the essential features called for in claims 1-10 of the present application.

Re Item VII

Certain defects in the international application

1 In order to demonstrate the advantageous effects of the invention with reference to the background art, the illustrative examples should be compared with counter-examples according to the **closest** prior art (Rule 5(iii) PCT). In this case, they should be compared with the disclosure of D1 in order to establish the inventive step of the claimed invention, by demonstrating that an **unexpected** result is obtained when propanol is used instead of methanol or ethanol (cf. point V.2 above).

2 In the English version of the present application, all "µ's" in e.g. "µm" and **arrows** in chemical formulae seem to be missing (printing problem). For sake of clarity, these should be completed.

3 On p. 11, ll. 23-24 of the present application, the first range disclosed "1% to 10% (W/V)" is the same as the preferred range which follows. This statement is unclear and the prefered range should therefore be deleted (cf. for information, EPO

Guidelines C-VI, 5.9).

Re Item VIII

Certain observations on the international application

1 The conjunction linking the preamble to the characterizing part of a claim should read "**characterized in that**" or "**characterized by**" (Rule 6.3(ii) PCT) and not "**characterized because**."

2 The abbreviations "**HFC 134a**" and "**HFC 227**" seem to be trade names referring to products of the company Solvay. Consequently, they should not be used in the claims (1 and 5), as it may not be guaranteed that the product referred to is not modified while maintaining its name during the term of the patent (e.g., EPO Guidelines, C-III, 4.5(b)). They may be maintained in the description as embodiments.

PCT ORGANIZACION MUNDIAL DE LA PROPIEDAD INTELECTUAL
Oficina Internacional

SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACION EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(51) Clasificación Internacional de Patentes 7 : D21C	A2	(11) Número de publicación internacional: **WO 00/08250** (43) Fecha de publicación internacional: 17 de Febrero de 2000 (17.02.00)

(21) Solicitud internacional: PCT/ES99/00242

(22) Fecha de la presentación internacional: 29 de Julio de 1999 (29.07.99)

(30) Datos relativos a la prioridad:
P 9801733 31 de Julio de 1998 (31.07.98) ES
P 9801737 31 de Julio de 1998 (31.07.98) ES

(71) Solicitante *(para todos los Estados designados salvo US)*: UNIVERSITAT POLITECNICA DE CATALUNYA [ES/ES]; Colom, 11, E-08222 Terrassa (ES).

(72) Inventor; e
(75) Inventor/solicitante *(sólo US)*: AREAL GUERRA, Rogelio [ES/ES]; Colom, 11, E-08222 Terrassa (ES).

(74) Mandatario: CARPINTERO LOPEZ, Francisco; Herrero & Asociados, S.L., Alcalá, 35, E-28014 Madrid (ES).

(81) Estados designados: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, Patente ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), Patente euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), Patente europea (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), Patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada
Sin informe de búsqueda internacional, será publicada nuevamente cuando se reciba dicho informe.

(54) Title: PRODUCT FOR DESACIDIFICATION OF CELLULOSE MATERIAL, PRODUCTION AND UTILIZATION THEREOF

(54) Título: PRODUCTO PARA LA DESACIDIFICACION DE MATERIAL CELULOSICO, SU OBTENCION Y EMPLEO

(57) Abstract

The product is in the form of a solution and is comprised of carbonated magnesium di-n-propylate, n-propanol and a hydrofluorocarbonated diluent (HFC) selected between 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC 134a) and 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (HFC 227). The product can be obtained through a process which comprises the preparation of a solution of di-n-propylate of magnesium carbonate into n-propanol and diluting said solution by addition of the diluent HFC. The product is appropriate for desacidification of cellulose material and preservation of objects based on cellulose material.

(57) Resumen

El producto se presenta en forma de una disolución y está compuesto por di-n-propilato de magnesio carbonatado, n-propanol, y un diluyente hidrofluorocarbonado (HFC) seleccionado entre 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC 134a) y 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoro-propano (HFC 227). El producto puede obtenerse mediante un procedimiento que comprende preparar una solución de di-n-propilato de magnesio carbonatado en n-propanol y diluir dicha solución por adición del diluyente HFC. El producto es adecuado para desacidificar material celulósico y preservar objetos a base de material celulósico.

UNICAMENTE PARA INFORMACION

Códigos utilizados para identificar a los Estados parte en el PCT en las páginas de portada de los folletos en los cuales se publican las solicitudes internacionales en el marco del PCT.

AL	Albania	**ES**	España	**LS**	Lesotho	**SI**	Eslovenia
AM	Armenia	**FI**	Finlandia	**LT**	Lituania	**SK**	Eslovaquia
AT	Austria	**FR**	Francia	**LU**	Luxemburgo	**SN**	Senegal
AU	Australia	**GA**	Gabón	**LV**	Letonia	**SZ**	Swazilandia
AZ	Azerbaiyán	**GB**	Reino Unido	**MC**	Mónaco	**TD**	Chad
BA	Bosnia y Herzegovina	**GE**	Georgia	**MD**	República de Moldova	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagascar	**TJ**	Tayikistán
BE	Bélgica	**GN**	Guinea	**MK**	Ex República Yugoslava de Macedonia	**TM**	Turkmenistán
BF	Burkina Faso	**GR**	Grecia			**TR**	Turquía
BG	Bulgaria	**HU**	Hungría	**ML**	Malí	**TT**	Trinidad y Tabago
BJ	Benin	**IE**	Irlanda	**MN**	Mongolia	**UA**	Ucrania
BR	Brasil	**IL**	Israel	**MR**	Mauritania	**UG**	Uganda
BY	Belarús	**IS**	Islandia	**MW**	Malawi	**US**	Estados Unidos de América
CA	Canadá	**IT**	Italia	**MX**	México	**UZ**	Uzbekistán
CF	República Centroafricana	**JP**	Japón	**NE**	Níger	**VN**	Viet Nam
CG	Congo	**KE**	Kenya	**NL**	Países Bajos	**YU**	Yugoslavia
CH	Suiza	**KG**	Kirguistán	**NO**	Noruega	**ZW**	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	República Popular Democrática de Corea	**NZ**	Nueva Zelandia		
CM	Camerún			**PL**	Polonia		
CN	China	**KR**	República de Corea	**PT**	Portugal		
CU	Cuba	**KZ**	Kazakstán	**RO**	Rumania		
CZ	República Checa	**LC**	Santa Lucía	**RU**	Federación de Rusia		
DE	Alemania	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudán		
DK	Dinamarca	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Suecia		
EE	Estonia	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

PRODUCTO PARA LA DESACIDIFICACIÓN DE MATERIAL CELULÓSICO, SU OBTENCIÓN Y EMPLEO

CAMPO DE LA INVENCIÓN

Esta invención se relaciona con la preservación de objetos que contienen materiales celulósicos, en particular, con un producto, en forma de disolución, para la desacidificación de materiales celulósicos compuesto por di-n-propilato de magnesio carbonatado, n-propanol y un diluyente hidrofluorocarbonado.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Existe una gran preocupación por el deterioro que sufren los materiales celulósicos (libros, documentos, mapas, prensa, revistas y tejidos) contenidos en bibliotecas, hemerotecas, museos y archivos. Este deterioro pone en peligro la integridad física de muchos documentos, libros y tejidos y obliga a restringir su consulta y manipulación. La causa más significativa del deterioro de los materiales celulósicos es la hidrólisis catalizada por ácidos de la celulosa, lo que da lugar a un acortamiento de las cadenas poliméricas de celulosa, y, por tanto, a una fragilización y debilitamiento de las fibras celulósicas. Muchos factores contribuyen a la acidificación de los materiales celulósicos, por ejemplo, los gases ácidos presentes en el aire contaminado, el empleo de alumbre y colofonia (ácido abiético) en la fabricación del papel, los productos de degradación oxidativa de la celulosa, las tintas y otras sustancias presentes en el papel y en los libros.

Se han dedicado muchos esfuerzos a desarrollar procesos para lograr la desacidificación de los materiales celulósicos y así prolongar su vida útil, frenando o deteniendo los procesos de degradación por hidrólisis ácida. Se han estudiado productos y composiciones específicos para la desacidificación, capaces de neutralizar la acidez presente en los

materiales celulósicos y de introducir una reserva alcalina que inhiba la reacidificación. De los costosos métodos artesanales en medio acuoso se ha pasado a desarrollar métodos de aplicación de reactivos alcalinos, disueltos en vehículos no acuosos, ya sea en estado líquido o gaseoso, con lo que se evita la desencuadernación de los libros.

La patente norteamericana nº US 3.676.182 (R.D. Smith, 11 de Julio de 1972) se refiere a un procedimiento para la desacidificación no acuosa del papel empleando metóxido de magnesio, disuelto en metanol hasta una concentración comprendida entre 5% y 11%, como agente desacidificante. La solución resultante puede diluirse con un diluyente clorofluoro-carbonado (CFC), tal como el triclorofluorometano o el dicloro-difluorometano, hasta formar una solución líquida, bajo presión, que contiene entre un 1% y un 2% del agente desacidificante. El compuesto CFC se evapora rápidamente del papel impregnado con la solución desacidificante e imparte propiedades hidrofóbicas a las soluciones desacidificantes que contienen metanol, minimizando con ello el efecto disolvente del metanol sobre ciertas tintas. Los libros y papeles pueden tratarse por inmersión en la solución desacidificante, o bien ésta se puede aplicar por cepillado o pulverización. Sin embargo, este método no está libre de inconvenientes, ya que el metóxido de magnesio es extremadamente sensible al agua, de modo que incluso trazas de humedad producen su hidrólisis inmediata formándose un precipitado gelatinoso de hidróxido de magnesio, que es insoluble en agua y en numerosos disolventes orgánicos. A menos que el papel se haya deshidratado suficientemente antes del tratamiento, puede producirse la hidrólisis prematura del metóxido de magnesio, formándose unas manchas blancas indeseables de hidróxido de magnesio en polvo sobre la superficie del papel, que le proporciona un tacto áspero. Por otra parte, las boquillas del pulverizador se atascan muy

frecuentemente y las cerdas de los cepillos se apelmazan por lo que es necesario limpiarlas y secarlas completamente antes de volverlos a utilizar.

La patente norteamericana n° US 3.939.091 (Kelly, G.B., 7 de Febrero de 1976) describe y reivindica un producto para la desacidificación del papel que supera el problema de las soluciones de desacidificación anteriores a base de metóxido de magnesio disuelto en un CFC. El metóxido de magnesio disuelto en metanol o en una mezcla de metanol y triclorotrifluoroetano (Freon® F7) se hace reaccionar con dióxido de carbono gaseoso obteniéndose una solución incolora de metilcarbonato de metoximagnesio al 20%. La solución resultante tolera mejor el agua que las soluciones de metóxido de magnesio, y no se producen obturaciones de las boquillas de los pulverizadores con tanta frecuencia.

La patente canadiense n° CA 1.147.510 (Smith, R.D., 7 de Junio de 1983) describe un método para la producción de metilcarbonato de metoximagnesio. El magnesio metálico reacciona completamente con metanol absoluto para formar metóxido de magnesio, el cual se redisuelve en metanol saturado de dióxido de carbono formándose una solución de metilcarbonato de metoximagnesio. Esta solución se diluye con triclorotrifluoro-etano o con diclorodifluorometano. La solución diluida se pulveriza sobre los papeles para su desacidificación. Como alternativa, el papel se puede sumergir en la misma solución, mantenida en estado líquido bajo presión.

La patente norteamericana n° US 4.860.685 (Smith, R.D., 29 de Agosto de 1989) y la correspondiente patente canadiense n° CA 1.272.018 (31 de Julio de 1990) describen un sistema flexible de pulverizadores para la desacidificación de materiales celulósicos. Un agente de desacidificación, preferentemente un alcóxido de magnesio carbonatado, se combina con un diluyente CFC, preferentemente triclorotrifluoroetano, y con un gas propelente, preferentemente diclorodifluorometano. Se

puede lograr una presurización y propulsión adicionales mediante un gas inerte como nitrógeno. El alcóxido de magnesio carbonatado, tal como el metilcarbonato de metoximagnesio o el etilcarbonato de etoximagnesio, se produce disolviendo el correspondiente alcóxido de magnesio en alcohol en presencia de dióxido de carbono.

Los procedimientos descritos anteriormente emplean CFCs ya que éstos son esencialmente no reactivos, y, por consiguiente, no suponen un riesgo directo de toxicidad para los seres vivos. Sin embargo, las mismas características de inercia química de los CFCs los hacen muy problemáticos en la estratosfera. Se ha demostrado que los CFCs son el factor principal responsable de la destrucción de la capa de ozono de la estratosfera y que contribuyen al efecto invernadero en la troposfera. El problema se centra en el cloro que se libera cuando los CFCs están expuestos a la radiación ultravioleta y radiaciones más penetrantes en la estratosfera. El cloro destruye al ozono catalizando su transformación en oxígeno molecular. La producción de los CFCs se ha suprimido desde el 1 de enero de 1996 (Acuerdo de Copenhague que enmienda el Protocolo de Montreal, de 23-25 de noviembre de 1992), y su consumo deberá eliminarse totalmente antes del año 2030.

La patente canadiense n° CA 2.142.195 (Worsford, D. James, 8 de Febrero de 1995) describe y reivindica un producto para la desacidificación de materiales celulósicos que está formado por un reactivo de desacidificación, tal como el metilcarbonato de metoximagnesio o el etilcarbonato de etoximagnesio, un disolvente tal como el metanol o el etanol, y un diluyente hidroclorofluorocarbonado (HCFC) o hidrofluorocarbonado (HFC). El producto patentado puede ser aplicado sobre el material celulósico por pulverización o cepillado, o por inmersión del material celulósico en el producto. Como novedad respecto a las patentes anteriormente citadas presenta la utilización de

diluyentes no prohibidos por el protocolo de Montreal [HCFCs y HFCs].

El empleo de HCFCs y de HFCs para sustituir a los CFCs reduce sustancialmente el número de iones cloruro que pueden ser liberados en la estratosfera bajo la exposición a la radiación cósmica, con lo que se reduce el potencial de destrucción del ozono. Por otra parte, la presencia de hidrógeno hace que el compuesto sea más reactivo, de modo que tiende a descomponerse más fácilmente antes de alcanzar la estratosfera. La velocidad de descomposición de los HCFCs y de los HFCs es más elevada que la de los CFCs, cuyo tiempo de vida se cifra entre 60 y 100 años.

La presente invención tiene por objeto encontrar un nuevo producto para la desacidificación no acuosa de materiales celulósicos, que contribuya a incrementar el arsenal de medios para combatir la acidificación de los materiales celulósicos.

Por tanto, un objeto de esta invención lo constituye un producto, en forma de disolución, para la desacidificación no acuosa de materiales celulósicos que comprende di-n-propilato de magnesio carbonatado, n-propanol y un diluyente HFC.

Un objeto adicional de esta invención lo constituye un procedimiento para la obtención de dicho producto para la desacidificación de material celulósico.

Otro objeto adicional de esta invención lo constituye un método para la desacidificación de material celulósico que comprende el empleo del producto previamente mencionado.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La presente invención proporciona un producto para la desacidificación de material celulósico, en adelante, producto de la invención, caracterizado porque se presenta en forma de una disolución y está compuesto por:

- di-n-propilato de magnesio carbonatado,

- n-propanol, y

- un diluyente HFC seleccionado entre 1,1,1,2-tetrafluoro-etano (HFC 134a) y 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC 227).

El di-n-propilato de magnesio carbonatado es un sólido blanco, de fórmula $(CH_3CH_2CH_2O)_2$ MgOCO, soluble en n-propanol anhidro y en disolventes orgánicos de polaridad media, tales como el HFC 227 y el HFC 134a, cuyas polaridades son de 0,8 Debyes (D). En el sentido utilizado en esta descripción, el término "disolventes orgánicos de polaridad media" incluye los disolventes con un momento dipolar (μ) menor al del agua [μ: 1,8 D], por ejemplo, el tolueno [μ: 0,40 D] y el n-propanol [μ: 1,5 D]. El di-n-propilato de magnesio carbonatado tiene un momento dipolar de 0,8 D por lo que, en general, se disuelve en cualquier proporción en el diluyente HFC utilizado en la elaboración del producto de la invención, cuyo momento dipolar típico es de 0,9 D aproximadamente. El di-n-propilato de magnesio carbonatado, en contacto con el aire húmedo reacciona dando carbonato de magnesio e hidróxido de magnesio, y liberando lentamente n-propanol según se muestra en la reacción [1]:

$$2(CH_3CH_2CH_2O)_2MgOCO + 3H_2O \rightleftarrows Mg(OH)_2 + MgCO_3 + 4CH_3CH_2CH_2OH \quad [1]$$

El di-n-propilato de magnesio carbonatado reacciona enérgicamente con los ácidos minerales liberando dióxido de carbono y n-propanol, y formándose sales magnésicas solubles según se muestra en la reacción [2]:

$$(CH_3CH_2CH_2O)_2MgOCO + 2\ HCl \rightleftarrows MgCl_2 + CO_2 + 2\ CH_3CH_2CH_2OH \quad [2]$$

Debido a la elevada solubilidad del di-n-propilato de magnesio carbonatado en disolventes polares, caracterizados por valores bajos de tensión superficial

y viscosidad, puede ser difundido en profundidad a través de los poros del papel, alcanzando a todos los puntos del material celulósico, y neutralizando los ácidos libres presentes. El exceso de reactivo se va descomponiendo lentamente en hidróxido carbonato de magnesio, compuesto estable de fórmula $(MgCO_3)_4.Mg(OH)_2.5H_2O$, que actúa, depositado entre las fibras del papel, como reserva alcalina protectora frente a los contaminantes ácidos atmosféricos y los ácidos liberados en el papel durante el envejecimiento. En ensayos realizados sobre papeles tratados y sometidos a envejecimiento acelerado, se ha demostrado que el tratamiento con el producto de la invención [véase el Ejemplo, 3] estabiliza las propiedades de resistencia mecánica del papel y frena los procesos de degradación oxidativa del papel, que se manifiesta como una estabilización del grado de blanco.

El di-n-propilato de magnesio carbonatado puede obtenerse a partir del di-n-propilato de magnesio por un procedimiento que comprende las etapas de:

- hacer reaccionar una suspensión de di-n-propilato de magnesio en n-propanol con dióxido de carbono gaseoso, anhidro, hasta obtener una solución de di-n-propilato de magnesio carbonatado en n-propanol; y
- separar dicha solución de di-n-propilato de magnesio carbonatado en n-propanol de los productos residuales, por ejemplo, mediante decantación.

La reacción del di-n-propilato de magnesio con dióxido de carbono anhidro es una reacción exotérmica, alcanzándose temperaturas de hasta 45°C y el compuesto sólido insoluble en n-propanol inicial [di-n-propilato de magnesio] se va transformando en una forma soluble constituida por el di-n-propilato de magnesio carbonatado. La reacción se da por terminada cuando la temperatura desciende hasta la temperatura ambiente. A continuación, se dejan sedimentar las partículas sólidas oscuras insolubles hasta que quedan en el fondo del recipiente y la solución aparece clara y transparente. La

solución resultante se recoge por técnicas convencionales, por ejemplo, por decantación o, preferentemente, por succión a vacío, y se lleva a los recipientes apropiados para carga, dilución o dosificación. El di-n-propilato de magnesio carbonatado obtenido se purifica, por ejemplo, por evaporación de parte del disolvente (típicamente 20-30%), a vacío.

La concentración de di-n-propilato de magnesio carbonatado en la solución alcohólica está comprendida entre 30 y 70% (P/P), preferentemente, entre 45 y 50% (P/P) de di-n-propilato de magnesio carbonatado estando el resto constituido por n-propanol, y puede ajustarse a la concentración deseada mediante métodos convencionales, por ejemplo, por dilución con n-propanol o bien por retirada del exceso de disolvente.

Los alcóxidos de magnesio pueden obtenerse mediante procedimientos conocidos, por ejemplo, *Metal Alkoxides*, de Bradley, D.C., Mehrotra, R.C. y Gaur, D.P., Academic Press, Londres (1978), y el trabajo de Thoms, H., Epple, M., Viebrock, H. y Reller, A., *J. Mater. Chem.* 5(4)589, (1995), en donde se describe las síntesis de diferentes alcóxidos magnésicos de los alcoholes de hasta 4 átomos de carbono. Aunque se conocen diversos alcóxidos de magnesio, la literatura sólo describe los alcóxidos de magnesio carbonatados derivados del metanol (metil-carbonato de metoximagnesio) y del etanol (etilcarbonato de etoximagnesio) y los carbonatos de metoxi y butoxi polietilén glicol [WO 90/03466].

La suspensión de di-n-propilato de magnesio en n-propanol puede prepararse por distintos procedimientos. Uno de ellos (Procedimiento A) comprende hacer reaccionar magnesio metal con n-propanol anhidro, en presencia de yodo, a la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción. Otro procedimiento (Procedimiento B) comprende hacer reaccionar magnesio metal con n-propanol anhidro en presencia de yodo a la temperatura de reflujo y adición de tolueno para formar un azeótropo con el n-propanol. El

magnesio metal utilizado en cualquiera de los Procedimientos A y B puede encontrarse en forma de cinta, en cuyo caso, necesita una preparación adecuada (véase el Ejemplo 1.2).

Alternativamente, la suspensión de di-n-propilato de magnesio en n-propanol puede prepararse por un procedimiento (Procedimiento C) que no requiere el empleo de cinta de magnesio sino de magnesio en forma de polvo, con una granulometría de 50 a 150 μm. Este Procedimiento C comprende, por tanto, (i) hacer reaccionar magnesio en forma de polvo con una granulometría comprendida entre 50 y 150 μm con n-propanol anhidro en presencia de yodo, que actúa como catalizador, calentando suavemente hasta que comienza el desprendimiento de hidrógeno, y, a partir de ese momento, como la reacción es fuertemente exotérmica, (ii) refrigerar la mezcla de reacción hasta la temperatura de ebullición, con el fin de controlar la velocidad de la reacción a ebullición suave hasta que cesa el desprendimiento de hidrógeno y desaparecen las últimas partículas de magnesio, obteniéndose de esta manera una suspensión de di-n-propilato de magnesio en n-propanol.

El uso de magnesio en forma de polvo con la granulometría indicada (50-150 μm) hace que la reacción del magnesio con el n-propanol en presencia de yodo sea exotérmica, con lo que se debe enfriar el medio de reacción en lugar de aportar energía externa adicional, y permite, además, acortar el tiempo de reacción [típicamente, el tiempo total de reacción para la obtención del di-n-propilato de magnesio es de 4-5 horas].

El di-n-propilato de magnesio carbonatado puede utilizarse en la elaboración de un producto, en forma de disolución, adecuado para la desacidificación de material celulósico junto con n-propanol, y un diluyente seleccionado entre el HFC 134a y el HFC 227.

En el sentido utilizado en esta descripción, el

término "material celulósico" se refiere a un material compuesto total o parcialmente por fibras de celulosa e incluye el papel, en todas sus clases, tejidos y telas que contienen fibras celulósicas de origen vegetal, por ejemplo, procedentes de la madera, algodón, lino, yute, cáñamo y otras plantas. Ejemplos de dichos materiales celulósicos incluyen libros, documentos, mapas, obras de arte, artículos elaborados con dichos materiales, vestidos, banderas, etc.

Para su empleo como reactivo para la desacidificación de material celulósico se prepara una disolución del di-n-propilato de magnesio carbonatado y n-propanol, en el diluyente HFC, a una concentración comprendida entre el 30% y el 70% (P/V) para la aplicación en máquina y de 3,5% a 4,5% (P/V) en dicho diluyente HFC para su aplicación en nebulizadores. En general, dicha solución es de color castaño claro y viscosa. Para reducir al mínimo los efectos indeseables del alcohol sobre los componentes del papel, es conveniente concentrar la solución resultante a la máxima concentración posible pero manteniendo una fluidez adecuada para su dosificación.

La solución concentrada de di-n-propilato de magnesio carbonatado se diluye a la concentración deseada con un diluyente químicamente inerte y no tóxico que permita la vehiculación del reactivo de desacidificación hacia el interior del material celulósico. Como diluyente puede utilizarse un HFC seleccionado entre el HFC 134a y el HFC 227, preferentemente este último. El HFC 227 tiene un punto de ebullición de -17,3°C a la presión normal (101,3 kPa), una densidad del líquido de 1,417 g/cm^3 a 20°C (399,3 kPa). Las tensiones superficiales son 9,31 mN/m (a 0°C), 6,96 mN/m (a 20°C) y 4,8 mN/m (a 40°C) y su momento dipolar es de 0,92$\pm$0,14 D. El HFC 227 se comercializa desde 1991 como sustituyente del R12 y del R114 en sectores parciales de aplicación como agente frigorífico. La empresa SOLVAY comenzó a comercializar

este producto a principios de 1996, debido a que en septiembre de 1995, el Comité Europeo de Especialidades Farmacéuticas de Bruselas (CPMP) estableció que el HFC 227 era adecuado para inhaladores farmacéuticos.

La dilución de la solución concentrada del di-n-propilato de magnesio carbonatado se efectúa con el HFC seleccionado, preferentemente el HFC 227, en envases a presión, hasta concentraciones de reactivo de desacidificación [di-n-propilato de magnesio carbonatado] comprendidas entre 1% y 10% (P/V), preferentemente entre 2% y 8% y hasta concentraciones de n-propanol inferiores al 10% (V/V). En una realización particular y preferida, el producto de la invención contiene entre 3,8 y 4,5% (P/V) de di-n-propilato de magnesio carbonatado, entre 2 y 3% (V/V) de n-propanol, estando constituido el resto por un diluyente HFC seleccionado entre HFC 227 y HFC 134a, y el producto de la invención con dicha formulación es especialmente adecuado para su empleo con sistemas de pulverización.

Adicional y opcionalmente, el producto de la invención puede contener un gas inerte, por ejemplo, nitrógeno, con el fin de lograr una presión y una propulsión adicionales.

Las soluciones diluidas de di-n-propilato de magnesio carbonatado resultantes pueden ser aplicadas por métodos convencionales, por ejemplo, por pulverización directa sobre el material celulósico seleccionado. Esta forma de aplicar el producto de desacidificación no requiere la deshidratación previa, a vacío, del material celulósico, ya que la distribución e impregnación alcanzada por pulverización es muy uniforme y no se produce la acumulación de ningún tipo de depósito o residuo sobre el material celulósico a tratar. En general, es aconsejable trabajar bajo una vitrina con extractor de vapores, y emplear medios de protección personal para evitar la inhalación de la solución pulverizada.

El producto de desacidificación de material celulósico también puede utilizarse en forma de disolución en HFC de concentración conocida, para la desacidificación en masa de libros y documentos, empleando para ello el equipo y el método descritos en la solicitud de patente española nº P9600016 del mismo solicitante. El aparato descrito está formado por una cámara de tratamiento, que sirve para las etapas de secado previo por vacío, impregnación y recuperación del disolvente por evaporación-condensación.

Por tanto, la invención también proporciona un método para la desacidificación de material celulósico, que comprende la aplicación, en una cantidad suficiente para desacidificar el material celulósico a tratar, del producto de la invención. El producto de la invención puede aplicarse sobre el material celulósico a tratar mediante un sistema de desacidificación en masa o mediante pulverización.

El producto de la invención puede obtenerse mediante un procedimiento que comprende:

- preparar una disolución de di-n-propilato de magnesio carbonatado en n-propanol; y
- diluir dicha disolución por adición de un diluyente HFC seleccionado entre HFC 134a y HFC 227.

En una realización particular, la concentración de di-n-propilato de magnesio carbonatado en dicha disolución alcohólica está comprendida entre 30% y 70% (P/V).

Adicional y opcionalmente, el producto de la invención puede contener un gas inerte, por ejemplo, nitrógeno.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la presente invención y no deben ser considerados como limitativos del alcance de la misma.

EJEMPLO 1

Preparación de di-n-propilato de magnesio carbonatado

1.1 Deshidratación del n-propanol

Para la deshidratación del n-propanol se sigue un procedimiento como el descrito por A.I. Vogel, en *"Practical Organic Chemistry"*, 3ª Ed. Longmans, Londres, 1961, pág. 168 debidamente modificado para el n-propanol.

Se utiliza n-propanol (Panreac calidad PS), con un contenido en agua inferior al 0,1%, que se elimina casi completamente de la manera que se describe a continuación.

En un balón de fondo redondo de 2 l, se colocan 1,25 l de 1-propanol y se añaden 7 g de sodio metálico limpio y brillante. Una vez el sodio ha reaccionado completamente, se añaden 27 g de ftalato de di-n-etilo y la mezcla se hierve durante 2 horas. A continuación, se destila el n-propanol en el intervalo de 97-98°C, recogiéndolo en un matraz bien seco y protegido de la humedad exterior con un tubo de cloruro cálcico anhidro. Este tratamiento permite la eliminación casi completa del agua, puesto que el hidróxido sódico formado es consumido por la hidrólisis del éster ftálico, según las reacciones:

$$\text{n-PrOH} + \text{Na} \longrightarrow \text{n-PrONa} + 1/2\ H_2$$

$$H_2 + \text{Na} \longrightarrow \text{NaOH} + 1/2\ H_2$$

$$\text{NaOH} + \text{ftalato de di-n-propilo} \longrightarrow \text{ftalato } Na_2 + 2\ \text{n-PrOH}$$

1.2 Preparación de la cinta de magnesio

Para asegurar una buena reactividad del magnesio metal se debe eliminar la capa superficial de óxidos, carbonatos, etc., que se han formado por contacto con la atmósfera. Para ello, se tratan unos 200 g de cinta de magnesio con 0,5 l de ácido clorhídrico diluido (concentración del 5% aproximadamente) durante un breve periodo de tiempo, normalmente unos 5 minutos, con agitación en un Erlenmeyer abierto para que se elimine el

hidrógeno. Posteriormente, se lava rápidamente con agua destilada varias veces hasta la eliminación completa del ácido, aspecto que se verifica mediante una determinación cualitativa de cloruros por métodos convencionales. Posteriormente, se elimina el agua con sucesivos lavados, normalmente 2 ó 3 lavados, con etanol absoluto, se seca entre papeles de filtro, se almacena en un frasco topacio bajo atmósfera de nitrógeno, se seca en estufa a 100°C durante 15 minutos, se deja enfriar, pasando siempre nitrógeno seco, y se cierra herméticamente.

1.3 Preparación de di-n-propilato de magnesio

(Procedimiento A)

Se colocan en un matraz de fondo redondo de 5 l de capacidad 3.750 ml de n-propanol anhidro (3 kg, 50 moles) preparado según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.1, y a continuación se añaden 146 g (6 moles) de magnesio metal en forma de cinta preparada según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.2, y 3 g de yodo como catalizador. A continuación, la mezcla de reacción se calienta a ebullición durante 6 horas, con lo que se obtiene una suspensión en n-propanol del di-n-propilato de magnesio, sólido cristalino de color gris claro o blanco grisáceo. La suspensión resultante se deja enfriar para proceder al siguiente paso de la reacción. Se obtiene una cantidad de producto de 770-800 g, con rendimientos entre 90-92%. La concentración del di-n-propilato de magnesio en dicha suspensión está comprendida entre 34 y 35% en peso.

1.4 Preparación de di-n-propilato de magnesio

(Procedimiento B)

A 1.250 ml de n-propanol anhidro (1 kg, 50 moles) preparado según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.1 se le añaden 48,8 g (2 moles) de magnesio metal en forma de cinta preparada según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.2, y 1 g de yodo como catalizador. A

continuación, la mezcla de reacción se hierve a reflujo durante 16 horas, y al producto obtenido se le añaden 350-390 ml de tolueno para eliminar parte del n-propanol y concentrar adecuadamente la disolución para lograr concentraciones del producto del 45-50% en peso. El tolueno se utiliza para lograr un azeótropo de punto de ebullición menor que elimine el n-propanol. La composición del azeótropo es 48% de propanol y 52% de tolueno y el punto de ebullición (p.e.) del azeótropo es de 92°C [p.e. del propanol: 97,2°C, y p.e. del tolueno: 110,6°C].

Operando de esta manera, añadiendo 390 ml de tolueno se logra eliminar 350 ml de n-propanol por la composición del azeótropo con lo que se obtiene un sólido impregnado en n-propanol, con una pequeña cantidad de tolueno (inferior al 1%), que para unos rendimientos del orden del 90% rinde una concentración del orden del 50% en di-n-propilato de magnesio.

1.5 Preparación de di-n-propilato de magnesio carbonatado

A través de la suspensión de di-n-propilato de magnesio en n-propanol obtenida en el Ejemplo 1.3 o en el Ejemplo 1.4, se hace pasar una corriente de dióxido de carbono completamente anhidro después de pasar por dos torres de secado rellenas de anhidrita. Previamente, dicha suspensión de di-n-propilato de magnesio en n-propanol ha sido enfriada ya que la reacción con dióxido de carbono es exotérmica y avanza más lentamente y con ligera descomposición de los productos si se efectúa a temperaturas superiores a los 50°C. El producto sólido de partida [di-n-propilato de magnesio] va transformándose en una forma soluble constituida por di-n-propilato de magnesio carbonatado, elevándose la temperatura a unos 45-50°C. La reacción concluye al cabo de 5-6 horas, lo que se pone de manifiesto porque desciende la temperatura de la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente.

A continuación, se dejan sedimentar las partículas sólidas oscuras insolubles hasta que se depositan en el fondo del matraz dejando una solución clara y transparente, durante un periodo de 48-72 horas y la solución de di-n-propilato de magnesio carbonatado se recoge y trasvasa por succión a vacío al recipiente para carga y dosificación.

La cantidad obtenida del di-n-propilato de magnesio carbonatado a partir de 6 moles de magnesio es de 912 g en aproximadamente 1.700 g de n-propanol, lo que da lugar a una concentración en el producto carbonatado del orden del 54% en peso.

El di-n-propilato de magnesio carbonatado se purifica por evaporación total del n-propanol, a vacío, y se analiza (i) su contenido en magnesio por complexometría, y (ii) su contenido en dióxido de carbono combinado mediante descomposición de una muestra con ácido fosfórico concentrado, y recogida del CO_2 en un tren de torres que contienen un exceso conocido de hidróxido bárico, obteniéndose los siguientes resultados:

CO_2 teórico: 23,62%	CO_2 encontrado: 23,43%
Mg teórico: 13,04%	Mg encontrado: 12,92%

El espectro infrarrojo del producto [di-n-propilato de magnesio carbonatado] muestra una banda aguda media a 536 cm^{-1} que corresponde al enlace Mg-O, y una banda intensa a 1.652 cm^{-1} que corresponde al enlace C=O del carbonato.

La relación molar Mg/CO_2 es próxima a 1:1, por lo que la fórmula del di-n-propilato de magnesio carbonatado es $CH_3CH_2CH_2OMgOCOOCH_2CH_2CH_3$ [$MgC_7H_{14}O_4$, peso molecular: 186].

La solubilidad del di-n-propilato de magnesio carbonatado en HFC 227 alcanza valores comprendidos desde 1 g% hasta 200 g%, por lo que se puede afirmar que es soluble en cualquier proporción. El di-n-propilato de magnesio carbonatado es soluble en el HFC 134a en

proporciones análogas.

EJEMPLO 2

Preparación de di-n-propilato de magnesio carbonatado

2.1 Preparación de di-n-propilato de magnesio

(Procedimiento C)

En un matraz de fondo redondo de 5 l de capacidad, provisto de un refrigerante de reflujo protegido con un tubo de cloruro cálcico anhidro, se colocan 3.750 ml de n-propanol anhidro (3 kg, 50 moles) preparado según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.1, y, a continuación, se añaden 146 g (6 moles) de magnesio metal en polvo con una granulometría comprendida entre 50 y 100 µm y 7,5 g de yodo como catalizador. A continuación, la mezcla de reacción se calienta suavemente hasta que se inicia el desprendimiento de hidrógeno y, a partir de ese momento, como la reacción es fuertemente exotérmica, se refrigera el medio de reacción con el fin de controlar la velocidad de la reacción a ebullición suave, durante 6 horas, hasta que cesa el desprendimiento de hidrógeno y desaparecen las últimas partículas de magnesio. Se obtiene una suspensión en n-propanol del di-n-propilato de magnesio, sólido de color gris claro. Se deja enfriar para proceder al siguiente paso de la reacción. Se obtiene una cantidad de producto de 770-800 g, con rendimientos entre 90-92%.

2.2 Preparación de di-n-propilato de magnesio carbonatado

A través de la suspensión de di-n-propilato de magnesio en n-propanol obtenida en el Ejemplo 2.1, se hace pasar una corriente de dióxido de carbono completamente anhidro después de pasar por dos torres de secado rellenas de anhidrita. La reacción es exotérmica, alcanzándose temperaturas de hasta 45°C. El compuesto sólido de partida [di-n-propilato de magnesio] va

transformándose en una forma soluble constituida por di-n-propilato de magnesio carbonatado. La reacción concluye al cabo de 4-6 horas, cuando la temperatura vuelve a descender hasta la temperatura ambiente, se deja sedimentar durante un periodo de 24-48 horas hasta que las partículas sólidas oscuras insolubles quedan en el fondo del matraz, y la solución aparece clara y transparente. Esta solución se puede recoger por decantación o mejor por succión a vacío, hacia los recipientes apropiados para carga, dilución o dosificación. El contenido en magnesio de esta disolución, determinado por complexometría, es superior al 5%, lo que representa un 40% como di-n-propilato de magnesio carbonatado.

El producto se purifica por evaporación total del n-propanol, a vacío, y se analiza su contenido en Mg por complexometría, y su contenido en CO_2 combinado mediante descomposición de una muestra con ácido fosfórico concentrado, y recogida del CO_2 en un tren de torres que contienen un exceso conocido de hidróxido bárico. Los resultados obtenidos coinciden con los mencionados en el Ejemplo 1.5.

EJEMPLO 3

Ensayos de eficacia

Para comprobar la eficacia de un producto para la desacidificación de material celulósico proporcionado por la invención se han efectuado unos ensayos dirigidos a determinar la absorción de dicho producto sobre el material celulósico a ensayar y unos ensayos para determinar las características mecánicas del material celulósico tratado.

Paralelamente, y a título comparativo, se ha ensayado un producto comercial de desacidificación de papel [Bookkeeper] de gran eficacia y se han comparado los resultados obtenidos en cada caso.

3.1 Ensayos de absorción

La absorción del producto para la desacidificación es indicativa de la reserva alcalina creada en el material celulósico la cual va a jugar un papel muy importante en combatir la degradación de la celulosa por hidrólisis ácida y, por tanto, va a contribuir a prolongar la preservación del material celulósico.

En los ensayos efectuados para comprobar la eficacia del producto proporcionado por la invención el material celulósico utilizado ha sido papel en diferentes estados de envejecimiento (sin envejecer y sometido a un envejecimiento acelerado).

Brevemente, el ensayo efectuado consistió en aplicar sobre las hojas de papel, bien por una o bien por las dos caras, el producto para desacidificar el papel y determinar la reserva alcalina creada en el papel. Se han efectuado ensayos en diferentes condiciones de envejecimiento del papel. Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 1-3.

3.1.A. Sin envejecimiento

Los resultados obtenidos a tiempo cero, es decir, sin someter al papel a un envejecimiento acelerado se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Ensayo de eficacia (Sin envejecimiento del papel)

Muestra	Peso inicial (g)	Peso seco (g)	Humedad (%)	HCl	NaOH	Reserva alcalina (mol/kg)
Bookkeeper 1 cara	1,017	0,948	6,78	2,565	2,39	0,184
Bookkeeper 2 caras	1,006	0,923	8,18	2,565	2,25	0,341
Invención 1 cara	1,012	0,910	10,9	2,565	2,01	0,609

Muestra	Peso inicial (g)	Peso seco (g)	Humedad (%)	HCl	NaOH	Reserva alcalina (mol/kg)
Invención 2 caras	1,006	0,905	10,1	2,565	1,5	1,176

Bookkeeper: Producto comercial compuesto por óxido de magnesio micronizado, un humectante y un freón.
Invención: Disolución de di-n-propilato de magnesio carbonatado y n-propanol en un diluyente HFC seleccionado entre HFC 134a y HFC 227, al 4%.
HCl: N° de equivalentes de HCl.
NaOH: N° de equivalentes de NaOH.

Como puede apreciarse, la reserva alcalina creada por el producto de la invención es muy superior (algo más del triple) a la creada utilizando Bookkeeper.

3.1.B. Envejecimiento acelerado (5 años)

Se realizaron ensayos adicionales sometiendo al papel a un envejecimiento acelerado, consistente en el mantenimiento del papel en una cámara a una temperatura de 90°C y una humedad relativa del 50%. En esas condiciones, 1 hora de tratamiento del papel equivale a un envejecimiento de 7,5 días. A continuación, se aplicó sobre el papel envejecido el producto para la desacidificación de material celulósico. En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos tras someter al papel a un tratamiento de 10 días, lo que representa un envejecimiento del papel de unos 5 años.

Tabla 2

Ensayo de eficacia (Envejecimiento acelerado del papel: 5 años)

Muestra	Peso inicial (g)	Peso seco (g)	Humedad (%)	HCl	NaOH	Reserva alcalina (mol/kg)

Bookkeeper 1 cara	1,015	0,962	5,57	2,565	2,40	0,171
Bookkeeper 2 caras	1,011	0,964	4,27	2,565	2,23	0,347
Invención 1 cara	1,017	0,961	5,54	2,565	1,98	0,608
Invención 2 caras	1,021	0,964	5,56	2,565	1,73	0,866

Bookkeeper: Producto comercial compuesto por óxido de magnesio micronizado, un humectante y un freón.
Invención: Disolución de di-n-propilato de magnesio carbonatado y n-propanol en un diluyente HFC seleccionado entre HFC 134a y HFC 227, al 4%.
HCl: N° de equivalentes de HCl.
NaOH: N° de equivalentes de NaOH.

Al igual que en el caso anterior, la reserva alcalina creada por el producto de la invención es muy superior (entre 2,5 y 3,5 veces aproximadamente) a la creada usando Bookkeeper.

3.1.C. Envejecimiento acelerado (10 años)

Se realizaron otros ensayos sometiendo al papel al tratamiento para su envejecimiento acelerado previamente mencionado [mantenimiento en cámara a una temperatura de 90°C y una humedad relativa del 50%] durante un periodo de 20 días, lo que representa un envejecimiento del papel de unos 10 años. A continuación, se aplicó sobre el papel envejecido el producto para la desacidificación de material celulósico. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

Ensayo de eficacia (Envejecimiento acelerado del papel: 10 años)

Muestra	Peso inicial (g)	Peso seco (g)	Humedad (%)	HCl	NaOH	Reserva alcalina (mol/kg)
Bookkeeper 1 cara	1,023	0,984	3,75	2,565	2,39	0,177
Bookkeeper 2 caras	1,028	0,977	4,95	2,565	2,32	0,250
Invención 1 cara	1,022	0,972	4,84	2,565	1,83	0,756
Invención 2 caras	1,032	0,987	4,33	2,565	1,64	0,925

Bookkeeper: Producto comercial compuesto por óxido de magnesio micronizado, un humectante y un freón.
Invención: Disolución de di-n-propilato de magnesio carbonatado y n-propanol en un diluyente HFC seleccionado entre HFC 134a y HFC 227, al 4%.
HCl: N° de equivalentes de HCl.
NaOH: N° de equivalentes de NaOH.

Al igual que en los casos anteriores, pero de una manera mucho más acusada, la reserva alcalina creada por el producto de la invención es muy superior (entre 3,7 y 4,2 veces aproximadamente) a la creada usando Bookkeeper.

3.2 Ensayo de propiedades mecánicas

Mediante el empleo de métodos convencionales (basados en las normas técnicas ASTM, ISO y TAPPI correspondientes) se han determinado la carga a la rotura, el alargamiento, el límite elástico, la extensión del límite elástico, la longitud de rotura y el pH de hojas de papel tratadas en un caso con un producto para la desacidificación de materiales celulósicos proporcionado por esta invención [Invención] y en otro caso con Bookkeeper. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4 donde cada valor indicado representa la media de 7 determinaciones. El pH está calculado sobre la media de 5 valores tomados en diferentes zonas de la hoja

de papel.

Tabla 4

Propiedades mecánicas

[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]
Bookkeeper 1 cara, 0 días	0,184	55,8 (4,2)	3,64 (0,26)	16,8 (3,5)	0,84 (0,08)	4802 (360)	54,3 (6,9)	8,3
Bookkeeper 1 cara 10 días	0,171	55,4 (5,3)	2,30 (0,28)	17,4 (3,6)	0,81 (0,09)	4738 (456)	30,6 (7,8)	7,4
Bookkeeper 1 cara 20 días	0,177	46,8 (5,3)	1,98 (0,28)	16,1 (8,2)	0,74 (0,32)	4070 (462)	19,9 (5,9)	8,2
Bookkeeper 2 caras 0 días	0,341	54,5 (3,2)	3,69 (0,23)	14,3 (4,1)	0,80 (0,12)	4627 (272)	53,9 (5,9)	8,5
Bookkeeper 2 caras 10 días	0,347	49,4 (3,8)	2,17 (0,25)	16,8 (2,9)	0,80 (0,06)	4268 (329)	24,0 (6,2)	7,8
Bookkeeper 2 caras 20 días	0,250	52,1 (3,0)	2,22 (0,24)	17,4 (6,2)	0,82 (0,12)	4417 (225)	26,1 (5,3)	8,0
Invención 1 cara 0 días	0,609	56,3 (4,7)	3,54 (0,25)	15,9 (4,7)	0,81 (0,12)	4791 (396)	53,6 (8,8)	9,3
Invención 1 cara 10 días	0,608	56,5 (8,8)	2,22 (0,45)	19,4 (5,3)	0,84 (0,11)	4736 (742)	29,3 (13)	8,0

[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]
Invención 1 cara 20 días	0,756	60,3 (2,9)	2,58 (0,18)	20,1 (4,7)	0,85 (0,08)	5020 (242)	37,4 (6,0)	8,7
Invención 2 caras 0 días	1,176	65,1 (2,1)	3,42 (0,08)	18,0 (3,6)	0,81 (0,13)	5316 (171)	58,6 (3,0)	10,2
Invención 2 caras 10 días	0,866	59,6 (4,1)	2,23 (0,29)	16,2 (4,5)	0,75 (0,08)	4879 (333)	30,1 (7,3)	8,4
Invención 2 caras 20 días	0,925	54,5 (4,4)	2,38 (0,36)	21,4 (2,5)	0,89 (0,06)	4596 (373)	30,7 (8,6)	9,1

Leyendas:
[1]: Muestra
[2]: Reserva alcalina (mol/kg)
[3]: Carga a la rotura (N)
[4]: Alargamiento (mm)
[5]: Límite elástico (N)
[6]: Extensión del límite elástico (mm)
[7]: Longitud de rotura (m)
[8]: Absorción de energía de tracción [T.E.A.] (J)
[9]: pH

Invención: Disolución de di-n-propilato de magnesio carbonatado y n-propanol en un diluyente HFC seleccionado entre HFC134a y HFC 227, al 4%.

Bookkeeper: Producto comercial compuesto por óxido de magnesio micronizado, un humectante y un freón.

Los valores entre paréntesis indican la desviación estándar.

Los resultados ponen de manifiesto el mejor comportamiento del producto de la invención frente al Bookkeeper.

REIVINDICACIONES

1. Un producto para la desacidificación de material celulósico, caracterizado porque se presenta en forma de una disolución y está compuesto por:

- di-n-propilato de magnesio carbonatado,
- n-propanol, y
- un diluyente hidrofluorocarbonado seleccionado entre 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC 134a) y 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoro-propano (HFC 227).

2. Producto según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración de di-n-propilato de magnesio carbonatado en la disolución formada por n-propanol y el diluyente está comprendida entre el 1% y el 10% (P/V).

3. Producto según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración de n-propanol es inferior al 10% (V/V).

4. Producto según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración de di-n-propilato de magnesio carbonatado está comprendida entre el 3,8% y el 4,5% (P/V), la concentración de n-propanol está comprendida entre el 2% y el 3% (V/V) y el resto está constituido por el diluyente.

5. Procedimiento para la obtención de un producto para la desacidificación de material celulósico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende (i) preparar una solución de di-n-propilato de magnesio carbonatado en n-propanol, y (ii) diluir la solución obtenida en la etapa (i) por adición de un diluyente hidrofluorocarbonado seleccionado entre HFC 134a y HFC 227.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el

que la concentración de di-n-propilato de magnesio carbonatado en dicha disolución de di-n-propilato de magnesio carbonatado en n-propanol está comprendida entre 30% y 70% (P/V)..

7. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la preparación de dicha disolución de di-n-propilato de magnesio carbonatado en n-propanol comprende hacer reaccionar una suspensión de di-n-propilato de magnesio en n-propanol con dióxido de carbono gaseoso, seco, hasta obtener una solución de di-n-propilato de magnesio carbonatado en n-propanol; y separar la solución de di-n-propilato de magnesio carbonatado en n-propanol.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que la preparación de dicha suspensión de di-n-propilato de magnesio en n-propanol comprende:

A) hacer reaccionar magnesio metal con n-propanol anhidro en presencia de yodo a la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción; o alternativamente

B) hacer reaccionar magnesio metal con n-propanol anhidro en presencia de yodo a la temperatura de reflujo y adición de tolueno para formar un azeótropo con el n-propanol; o alternativamente

C) hacer reaccionar magnesio en forma de polvo con una granulometría comprendida entre 50 y 150 μm con n-propanol anhidro en presencia de yodo y, cuando comienza el desprendimiento de hidrógeno, refrigerar la mezcla de reacción
hasta la temperatura de ebullición.

9. Un método para la desacidificación de material celulósico que comprende aplicar una cantidad suficiente para desacidificar el material celulósico a tratar de un

producto para la desacidificación de material celulósico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 sobre el material celulósico a tratar.

10. Método según la reivindicación 9, en el que dicho producto para la desacidificación de material celulósico se aplica sobre el material celulósico a tratar mediante un sistema de desacidificación en masa o mediante pulverización.

PATENT COOPERATION TREATY

REC'D 11 DEC 2000
WIPO PCT

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference	FOR FURTHER ACTION	See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
99127		
International application No.	International filing date *(day/month/year)*	Priority date *(day/month/year)*
PCT/ES99/00242	29/07/1999	31/07/1998
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC D21H25/18		
Applicant UNIVERSITAT POLITECTINA DE CATALUNYA et al.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet.

 ☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e. sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

 These annexes consist of a total of sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

 - I ☒ Basis of the report
 - II ☐ Priority
 - III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
 - IV ☐ Lack of unity of invention
 - V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations suporting such statement
 - VI ☒ Certain documents cited
 - VII ☒ Certain defects in the international application
 - VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand	Date of completion of this report
25/02/2000	07.12.2000
Name and mailing address of the international preliminary examining authority: European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Authorized officer Connor, M Telephone No. +49 89 2399 8402

Form PCT/IPEA/409 (cover sheet) (January 1994)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No. PCT/ES99/00242

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(substitute sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments (Rules 70.16 and 70.17).)*:
Description, pages:

1-25 as originally filed

Claims, No.:

1-10 as originally filed

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language: , which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of the international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages:
- ☐ the claims, Nos.:
- ☐ the drawings, sheets:

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed (Rule 70.2(c)):

(Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.)

6. Additional observations, if necessary:

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes:	Claims	1-10
	No:	Claims	
Inventive step (IS)	Yes:	Claims	
	No:	Claims	1-10
Industrial applicability (IA)	Yes:	Claims	1-10
	No:	Claims	

2. Citations and explanations
see separate sheet

VI. Certain documents cited

1. Certain published documents (Rule 70.10)

and / or

2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

see separate sheet

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:
see separate sheet

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:
see separate sheet

Re Item V

Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1 Reference is made to the following document:

D1: CA-A-2142195 (cited on p. 4, ll. 29 ff. of application)

2 The product proposed in claim 1 of the present application does not seem to involve an inventive step (Article 33(3) PCT) for the following reasons. None of the documents mentioned in the search report explicitly disclose a solution composed of (1) carbonated magnesium di-n-propylate, (2) n-propanol, and (3) a hydrofluorocarbon: tetrafluoroethane or heptafluoropropane. D1, however, mentions a solution composed of a (1) carbonated magnesium alkoxide (embodiments of which are methoxymagnesium methylcarbonate and ethoxymagnesium ethyl-carbonate (cf. D1, p. 6, ll. 10-12)), (2) their corresponding alcohol (i.e, methanol and ethanol, respectively, for the above mentioned embodiments (cf. D1, p. 6, l. 5)), and (3) a hydrofluorocarbon, e.g., fluorinated ethanes (cf. p. 7, l. 13).

It is further mentioned in D1, that "other suitable carbonated magnesium alkoxides [than meth- and eth-oxymagnesium methyl- and ethyl-carbonate, respectively] can be prepared [...] using other solvents to produce the corresponding homologs of methoxymagnesium methylcarbonate" (cf. D1, p. 6, ll. 13-16), provided said solvent is compatible with the material to be treated (ink, bindings, etc.).

It would seem obvious that, based on the teaching given by D1, the next solvent the skilled man willing to produce an alternative product would consider after methanol and ethanol is propanol, thus yielding a carbonated magnesium propylate in propanol as called for in claim 1 of the present application. Therefore, unless the use of propanol as solvent yields an unexpected result when compared with methanol and ethanol, claim 1 cannot be considered as involving an inventive step in the sense of Article 33(3) PCT.

3 Claim 5 of the present application lacks inventive step (Article 33(3) PCT) for the same reason as explained in point V.2 above concerning claim 1. The product preparation procedure disclosed in D1 with methanol and ethanol (cf. D1, p. 5, ll. 24 ff.) is identical to the one called for in claim 5 with propanol.

4 Claim 9 cannot be considered as involving an inventive step (Article 33(3) PCT) as the method for deacidification of cellulose type material called for therein is known (cf. e.g., D1, p. 7, ll. 19 ff.).

5 Dependent claims 2-4, 6-8, and 10 do not seem to contain any features which, in combination with the features of any claim to which they refer, meet the requirements of the PCT in respect of inventive step.)

Re Item VI

Certain documents cited

1 The following document D2 has been mentioned in the search report as a P-document,

D2: WO-A-9935207.

The validity of the priority date of the present application has not been checked. It must be mentioned, however, that Examples 5, 9, 12, and 13 of D2 appear to disclose all the essential features called for in claims 1-10 of the present application.

Re Item VII

Certain defects in the international application

1 In order to demonstrate the advantageous effects of the invention with reference to the background art, the illustrative examples should be compared with counter-examples according to the **closest** prior art (Rule 5(iii) PCT). In this case, they should be compared with the disclosure of D1 in order to establish the inventive step of the claimed invention, by demonstrating that an **unexpected** result is obtained when propanol is used instead of methanol or ethanol (cf. point V.2 above).

2 In the English version of the present application, all "µ's" in e.g. "µm" and **arrows** in chemical formulae seem to be missing (printing problem). For sake of clarity, these should be completed.

3 On p. 11, ll. 23-24 of the present application, the first range disclosed "1% to 10% (W/V)" is the same as the preferred range which follows. This statement is unclear and the prefered range should therefore be deleted (cf. for information, EPO

Guidelines C-VI, 5.9).

Re Item VIII

Certain observations on the international application

1 The conjunction linking the preamble to the characterizing part of a claim should read "**characterized in that**" or "**characterized by**" (Rule 6.3(ii) PCT) and not "**characterized because.**"

2 The abbreviations "**HFC 134a**" and "**HFC 227**" seem to be trade names referring to products of the company Solvay. Consequently, they should not be used in the claims (1 and 5), as it may not be guaranteed that the product referred to is not modified while maintaining its name during the term of the patent (e.g., EPO Guidelines, C-III, 4.5(b)). They may be maintained in the description as embodiments.

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 21 March 2000 (21.03.00)	
International application No. PCT/ES99/00242	**Applicant's or agent's file reference** 99127
International filing date (day/month/year) 29 July 1999 (29.07.99)	**Priority date** (day/month/year) 31 July 1998 (31.07.98)
Applicant AREAL GUERRA, Rogelio	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

[X] in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

25 February 2000 (25.02.00)

[] in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election [X] was

[] was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO **34, chemin des Colombettes** **1211 Geneva 20, Switzerland**	Authorized officer Olivia RANAIVOJAONA
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38